

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-62545

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月27日

G 03 C 5/305
7/392

Z

8910-2H
8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 写真用処理剤組成物

⑰ 特 願 平2-174695

⑱ 出 願 平2(1990)7月2日

⑲ 発 明 者 久 世 哲 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

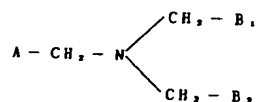
1. 発明の名称

写真用処理剤組成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式で示される化合物の少なくとも一つを含むことを特徴とする写真用処理剤組成物。

一般式



〔式中、Aは $-\text{CH}_2\text{CHOH}$ 又は $-\text{CHCH}_2\text{OH}$ を表し、
Xは $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ を表し、Mは水素原子、
アルカリ金属原子又はカチオンを表す。〕

B₁、B₂は各々、A、X又は $-\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。ただし、Xは $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子又はカチオンを表す。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、露光済みのハロゲン化銀写真感光材料を処理する、写真用処理剤組成物の改良に関するものである。更に詳しくは、有害な作用をする

金属イオンを封鎖するため、写真用として新規なキレート剤を含有させた写真用処理剤組成物の改良に関するものである。

〔発明の背景〕

一般に、露光済みのハロゲン化銀写真感光材料を処理して画像を得るためには、現像液、定着液をはじめとして、各種の処理液による処理が必要である。殊にカラー画像を得るためには、更に多くの処理工程が必要である。これらの処理に際して用いられる処理液は、多数の成分を含んでいるから、その調製の時用いる水の中にカルシウム、マグネシウム、鉄などの金属イオンが含まれていると、これらと反応して沈殿やスラッジを生ずる。そして自動現像処理機に付属しているフィルターが目づまりを起したり、或いは処理中の写真感光材料面に付着して汚染を生ずる等の欠点があった。又、処理液の調製の際純水を用いてこれを防いでも、写真感光材料から処理中に金属イオンが溶出したり、前の処理工程から金属イオンが持ち込まれたりするため、処理液中の沈殿やスラッジの生

生を完全に防止するのは甚だ困難であった。更に、処理液中に含まれている各種成分中のあるものは、金属イオンの作用によりその酸化や分解が促進され効力を失うため、この処理液で処理すると、カブリの発生や感光度の低下を来す等の欠点があった。処理液に対する金属イオンの好ましくないこれらの作用を防止するため、金属イオンを封鎖するいわゆるキレート剤を写真処理剤組成物中に添加配合することが提案され実用されている。例えば、英国特許520,593号によって提案されたヘキサメタリン酸ナトリウムのようなポリリン酸塩、米国特許321,445号によって提案されたアルキリデンジホスホン酸、米国特許3,201,246号で提案されたアミノポリメチレンホスホン酸及びエチレンジアミン四酢酸で代表されるアミノポリカルボン酸などを挙げることができる。しかしながら、これらのキレート剤を配合した場合も、実用上は種々欠点があって満足し得ないのが実情である。即ち、ポリリン酸塩は金属イオン封鎖力が小さく、重金属イオンに対しては特に弱い実用に供し

得ない。アルキリデンジホスホン酸は、カルシウムイオンとナトリウムイオンとがある濃度以上共存するとき、固形沈着物を発生して、自動現像処理機に障害を起す問題点がある。エチレンジアミン四酢酸で代表される通常のアミノポリカルボン酸や、アミノトリメチレンホスホン酸で代表されるアミノポリメチレンホスホン酸は金属イオン封鎖力が大きく優れたものであるが、ヒドロキシルアミンを含むカラー現像液では、金属イオンの存在下にヒドロキシルアミンを分解し、この現像液で処理するとカブリを発生する欠点があり、又黑白現像液においては、現像主薬の酸化を促進して保存性を劣化させ、高感度フィルムに対して著しいカブリを起す欠点がある。

以上のように、従来提案されたキレート剤はいずれも何等かの欠点があり、写真用処理剤組成物に用いて充分満足する効果が得られていないのが実状である。更に、近年の低公害化等の社会的要請及び低コスト化等の経済的要請から写真用処理液の補充量は益々低減される傾向にあり、こ

のため写真感光材料から溶出したカルシウム等の金属イオンも蓄積量が増加する傾向にある。

又、写真用の素材に用いられる原材料も、コスト低減の目的から、より低いグレードの安価なものが用いられる傾向にあり、金属イオンの写真用処理液に蓄積される量は増加の一途にある。

このため、近年では従来の技術をもってしては抑えきれない状況となってきた。

更に近年、地球環境保護の立場から生分解性の良い素材の使用が望まれてきているが、従来キレート剤として最も良く用いられてきたエチレンジアミン四酢酸やジエチレントリアミン五酢酸は、殆ど生分解しないことが知られており、一部地域では使用規制の動きさえある。しかるに、本発明のキレート剤は、生分解性が極めて優れており、この意味で極めて優れた素材でもある。

〔発明の目的〕

本発明はこれらの問題を解決するためになされたもので、第1の目的は、金属イオンの存在による沈着やスラッジの発生がない、安定な処理液が

得られる写真用処理剤組成物を提供することにある。

第2の目的は、自動現像処理機により処理を行う際、長期に亘って安定な処理ができ、付属のフィルターの目詰まりを起さない写真用処理剤組成物を提供することにある。

第3の目的は、生分解性に優れ、地球環境の保護に適した写真用処理剤組成物を提供することにある。

又、その他の目的は以下の明細文の中から自ら明らかとなろう。

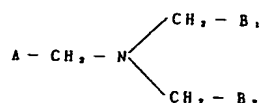
〔発明の構成〕

本発明者は前記目的を達成するため研究の結果、多数のキレート剤のうち後記一般式に示す化合物を使用するときは、前記問題点が有効に改善し得る写真用として新規なキレート剤を見出し、本発明を完成したものである。

本発明の写真用処理剤組成物は下記一般式で示される化合物の少なくとも一つを含有するものである。



一般式

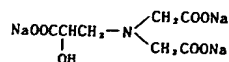


式中、Aは $-CH_2-CHOH$ 又は $-CHCH_2OH$ を表し、
 $\begin{array}{c} CH_2-CHOH \\ | \\ X \end{array}$
 $\begin{array}{c} -CHCH_2OH \\ | \\ X \end{array}$

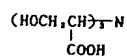
B₁、B₂は各々、A、X又は $-CH_2OH$ を表す。ただし、Xは $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子（例えばナトリウム、カリウム、リチウム）又はカチオン（例えばアンモニウム、メチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム等）を表す。

次に、本発明において好ましく用いられる前記一般式で示される化合物の例を挙げるが、本発明に用いる化合物がこれらに限定されるものではない。

A-1



A-7



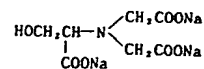
上記一般式で示される化合物は一般に知られている方法で合成することができる。

上記化合物の中でも特にA-1及びA-2が、本発明の目的の效果の点から特に好ましく用いられる。

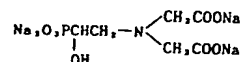
これらの化合物を写真用処理剤組成物中に配合する量は、仕上り処理液1ℓ当たり0.1~50g、好ましくは0.5~10g加えることによって良好な結果が得られる。配合に際しては、2種以上の前記一般式で示される化合物を用いてもよく、又他のキレート剤と組み合わせて使用しても差支えない。配合には、処理液を調製するとき他の成分と共に処理液中に加えてもよいし、又、他の成分と共に粉末状のままキットの中に、或いは濃厚液キットの中に配合してもよい。

本発明の写真用処理剤組成物は、ハロゲン化銀写真感光材料を処理するためのあらゆる処理液に

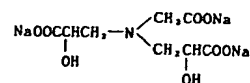
A-2



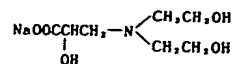
A-3



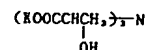
A-4



A-5



A-6



適用することができる。例えば、一般の黑白用現像液、リス用伝染現像液、カラー用発色現像液、漂白液、定着液、漂白定着液、停止液、硬膜液、安定液、カブリ液及び調色液等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、本発明の写真用処理剤組成物はカラーフィルム、カラー印画紙、一般用黑白フィルム、X線用フィルム、印刷用リスフィルム及びマイクロフィルム等、すべてのハロゲン化銀写真感光材料の処理に使用することができる。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明の実施態様がこれに限定されるものではない。

実施例1

写真用処理剤組成物として、下記組成のカラー印画紙用現像液を調製した。

炭酸カリウム	30g
臭化カリウム	5mg
塩化カリウム	1.2g

ジエチレングリコール	5g
亜硫酸カリウム	{ 0.5g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	1g
ベンジルアルコール	2g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタン スルホンアミドエチル)アニリン硫酸塩	6.0g
水酸化カリウム	1.4g
蛍光増白剤(チノパールSFP)	2g
水にて1ℓに仕上げ、水酸化カリウム及び20% 硫酸を用いてpH10.1に調整した。	

上記現像液を試料(A)とし、これに前記例示化合物A-1を2g/ℓの割合で加えたものを試料(B)とした。同様の例示化合物A-2を2g/ℓ加えたものを試料(C)、ヘキサメタリン酸ナトリウム(HMPと略す)を2g/ℓ加えたものを試料(D)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(HEDPと略す)の60%溶液を3.3g/ℓを加えたものを試料(E)、エチレンジアミン四酢酸(EDTAと略す)を2g/ℓ加えたものを試料(F)及びニトリロトリメチレンホスホン酸(NTPと略す)を2g/ℓ

厚み0.040mmの被覆層を設けたものを用いた。この支持体表面のポリエチレン被覆面上にコロナ放電による前処理を施した後、下記各層を順次塗布した。

第1層:

臭化銀0.3モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる青感性ハロゲン化銀乳剤層で、該乳剤はハロゲン化銀1モル当たりゼラチン340gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記の増感色素(Ⅱ)を 2.5×10^{-4} モルを用いて増感され(溶媒としてイソプロピルアルコールを使用)、ジブチルフタレートに溶解して分散させた2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン200mg/m²及びイエローカブラーとして下記構造の(Y-1)をハロゲン化銀1モル当たり 2.0×10^{-1} モル含み、銀量280mg/m²になるように塗布されている。

第2層:

ジブチルフタレートに溶解して分散されたジ-*t*-オクチルヒドロキノン290mg/m²、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-

加えたものを試料(G)とし7種の試料を作成した。

各試料は加えた物質によりpHが変化しているので、水酸化カリウム又は希硫酸を用いて、pHをそれぞれ10.1となるよう調整し、次の各実験を行った。各実験の結果は最後にまとめて示す。

実験-1

上記の現像液試料(A)~(G)に、第2鉄イオン1.5ppmと銅イオン0.5ppmをそれぞれ添加し、35℃で7日間放置した後、ヒドロキシルアミンを定量分析し、その減少率を求めた。

実験-2

ポリエチレンコート紙支持体上に下記の各層を、該支持体側より順次塗布し、感光材料を作製した。

尚、ポリエチレンコート紙としては、平均分子量100,000、密度0.95のポリエチレン200重量部と平均分子量2,000、密度0.80のポリエチレン20重量部を混合したものにアナターゼ型酸化チタンを7.0重量%添加し、押し出しコーティング法によって重量180g/m²の上質紙表面に厚み0.035mmの被覆層形成させ、裏面にはポリエチレンのみによって

t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール及び2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールの混合物(1:1:1:1)220mg/m²を含有するゼラチン層でゼラチン1900mg/m²になるように塗布されている。

第3層:

臭化銀0.4モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる緑感性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀1モル当たりゼラチン420gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の増感色素(Ⅰ) 2.5×10^{-4} モルを用いて増感され、ジブチルフタレートとトリクレジルホスフェート2:1よりなる溶剤に溶解した2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン及びマゼンタカブラーとして下記構造の(M-1)をハロゲン化銀1モル当たり 1.6×10^{-1} モル含み、銀量200mg/m²となるように塗布されている。なお、酸化防止剤として2,2,4-トリメチル-6-ラウリルオキシ-7-*t*-オクチルクロマンをカブラー1モル当たり0.30

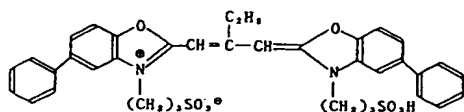
第 4 周：

ジオクチルフタレートに溶解し分散されたジ・t-
オクチルヒドロキノン30mg/m²及び紫外線吸収
剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル
フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキ
シ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、
2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニ
ル)-5-クロロベンゾトリアゾール及び2-(2'-ヒド
ロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロ
ベンゾトリアゾールの混合物(2:1.5:1.5:2)4
50mg/m²を含有するゼラチン層であり、ゼラチン19
00mg/m²になるように塗布されている。

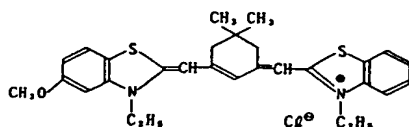
第 5 章：

臭化銀0.3モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる
赤感性ハロゲン化銀乳剤層で、該乳剤はハロゲン
化銀1モル当たりゼラチン450gを含み、ハロゲン
化銀1モル当り下記構造の増感色素(Ⅱ)を 2.5×10^{-3} モルを用いて増感され、ジブチルフタレート
に溶解して分散された2,5-ジ-*n*-ブチルヒドロ

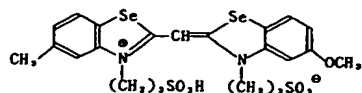
增感色素 (I)



增感色素〔Ⅱ〕



增感色素 (Ⅲ)



キノン150mg/m²及びシアンカブラーとして下記構造の〔C-1〕をハロゲン化銀1モル当たり3.3×10⁻¹モル含有し、銀量280mg/m²になるように塗布されている。

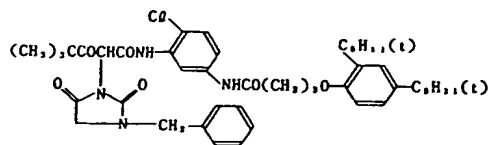
第 6 層：

ゼラチン層であり、ゼラチンを700mg/m²となるように塗布されている。

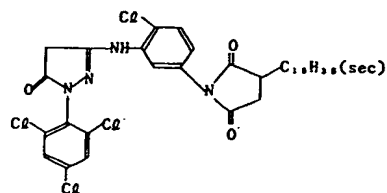
各感光性乳剤層(第1、3、5層)に用いたハロゲン化銀乳剤は特公昭46-7772号に記載されている方法で調製し、それぞれチオ硫酸ナトリウム5水和物を用いて化学増感し、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(ハロゲン化銀1モル当たり2.5g)、硬膜剤としてビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル(ゼラチン1g当り10mg)及び塗布助剤としてサポニンを含むせしめた。



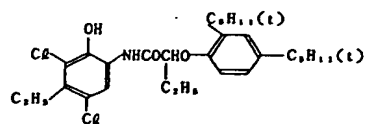
Y - 1



M - 1



C - 1



以上のようにして作ったカラー印画紙に、感光計を用いて白色階段露光を与えた後、実験1で7日間放置した後の現像液試料(A)~(G)をそれぞれ

れ用いて、次の工程に従って発色現像処理を行った。

処理工程	温度(℃)	時間(秒)
(1) 発色現像	35	45
(2) 漂白定着	35	45
(3) 水洗	35	90
(4) 乾燥	60~80	30

使用した漂白定着液の組成は下記の通りである。

エチレンジアミン四酢酸	4g
亜硫酸アンモニウム(50%溶液)	30ml
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液)	140ml
アンモニウム(28%溶液)	30ml
エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)ナトリウム	70g
水にて	1l

上記発色現像処理を終ったものについて、PDA 65型光電濃度計(コニカ株式会社製)を用いて、赤外光部ブルー反射濃度のカブリ濃度を測定した。

実験-3

現像液試料(A)~(G)にそれぞれカルシウムイオン200ppmとナトリウムイオン3200ppmとを加え、

沈殿の発生もないことがわかる。

一方、比較の試料(E)においては、ヒドロキシルアミンの分解抑制とカブリ発生についてはある程度効果があるものの、金属イオンの存在による沈殿発生には全く効果がなく使用に耐えない。

更に比較試料(F)は、沈殿発生に対しては本発明に用いるキレート剤同様効果があるが、ヒドロキシルアミンの分解を促進し、著しいカブリを発生し使用に耐えない。試料(A)、(D)及び(G)も、ヒドロキシルアミンを分解しカブリを生じる上、金属イオンの存在による沈殿発生防止力も弱く、実用に遇しないものである。

実施例2

写真用処理剤組成物として、下記組成のリバーサルフィルム用第1現像液(黑白現像液)を調製した。

亜硫酸カリウム(50%溶液)	45ml
臭化ナトリウム	2.2g
チオシアン酸ナトリウム	1.0g
沃化カリウム	3ml

室温で7日間放置し沈殿の発生状況を観察した。
以上の実験1~3の結果をまとめて表1に示す。

表 1

試料No.	キレート剤 (2g/l)	実験1 減少率 (%)	実験2 カブリ 濃度	実験3 沈殿発生 状況	備考
(A)	未添加	52	0.08	×××	比較例
(B)	例示化合物(A-1)	20	0.01	○	本発明例
(C)	例示化合物(A-2)	25	0.02	○	〃
(D)	HMP	48	0.08	××	比較例
(E)	HEDP	26	0.02	×××	〃
(F)	EDTA	82	0.14	○	〃
(G)	NTP	80	0.13	×	〃

(注) 実験3において、

○は沈殿発生が全くないことを示し、
×の数が多きほど沈殿発生の多いことを示す。

上表の結果が示すように、本発明による現像液試料(B)及び(C)はヒドロキシルアミンの分解が少なく、カブリも少なく金属イオンの存在による

ジエチレングリコール	20ml
1-フェニル-3-ピラゾリドン (フェニドン商品名)	0.60g
ハイドロキノロン	6.0g
炭酸カリウム	28.2g
水酸化カリウム	2.8g
水にて	1lとする

上記現像液を試料(H)とし、これにエチレンジアミン四酢酸(EDTAと略す)を2g/lの割合で加えたものを試料(I)とした。同様に例示化合物A-1を2g/lの割合で加えたものを試料(J)、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸(EDTPと略す)を2g/lを加えたものを試料(K)とし計4種の試料を作成した。各試料は、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いて、pHが9.90となるよう調整した。

以上の各試料に、第2鉄イオンを2.5ppm及びカルシウムイオンを220ppmを添加し、35℃で7日間保存した後、定量分析を行ってフェニドンの減少率を測定し、又沈殿の発生状況を観察した。

得られた結果を表2に示す。

表 2

試料 No.	キレート剤	フェニドン 減少率(%)	沈着発生状況	備 考
(H)	未添加	40	×××	比較例
(I)	EDTA	76	○	〃
(J)	例示化合物(A-1)	14	×	本発明例
(K)	EDTP	57	×	比較例

(注) 表中○は全く沈着発生のしないもの、×の多い程沈着発生の多いことを示す。

上表の結果が示すように、比較試料(I)は金属イオンの存在による沈着の発生を有効に防止するものの、現像主薬であるフェニドンの分解を促進させる。一方の比較試料(H)及び(K)はフェニドンの分解に効果がないか、あるいは少なく、沈着発生防止にも余り効果がない。これに反し、本発明に用いるキレート剤を含む試料(J)は、沈着発生を有効に防止すると共に、フェニドンの分解も良好に抑制していることがわかる。

実施例 3

又は酢酸を用いて、定着液についてはpH 6.8、漂白定着液についてはpH 7.1となるよう調整し、それぞれの液にカルシウムイオンを200ppm添加した。

これを放置したとき、何も加えない比較用のものは定着液及び漂白定着液のいずれも甚だしい沈着を生じたが、例示化合物A-1～A-6添加のものは何等沈着が発生しなかった。

実施例 4

写真用処理剤組成物として、下記組成の安定液(水洗代替安定液とも呼ぶ。)を調整し、実施例3で用いた漂白定着液を10%添加し、硫化による浮遊物の発生防止効果を試験した。

安定液

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02g
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02g
エチレングリコール	1.0g
2-オクタール-4-イソチアゾリン-3-オン	0.01g
ベンゾトリアゾール	1g
アンモニア水(28%)	3ml

写真用処理剤組成物として、下記組成の定着液と漂白定着液とを調整し、両液について金属イオンによる沈着発生に対する例示化合物の効果を試験した。

定着液

チオ硫酸アンモニウム	200g
亜硫酸アンモニウム	20g
メタ重亜硫酸カリウム	10g
水にて	1ℓとする

漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)	
アンモニウム	60g
亜硫酸アンモニウム(40%溶液)	20ml
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液)	200ml
アンモニア水(28%溶液)	30ml
水にて	1ℓとする

上記定着液及び漂白定着液について、そのままのものを比較用とし、一部には例示化合物A-1～A-7をそれぞれ4g/ℓの割合で添加し、各8種の試料を作った。これらの液はアンモニウム水

水で1ℓとし、水酸化カリウム及び20%硫酸でpH 8.0に調整した。

上記安定液について、そのままのものを比較用とし、一部には例示化合物A-1～A-7をそれぞれ3g/ℓの割合で添加し、各8種の試料を作った。

これらの安定液は、KOH又は20%硫酸で、pH 8.0となる様に調整し、それぞれの液に、カルシウムイオンを100ppm添加して放置した。この結果、何も加えない比較用のものは、2日で沈着が生じ表面に浮遊物が発生したが、例示化合物A-1～A-5を添加したものは10日後でも何ら異常が認められなかった。更に、沈着の発生についても効果が認められた。

実施例 5

写真用に一般的に用いることが知られているキレート剤、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン四酢酸(HEETA)、例示化合物A-1及びA-2について、OECD化学品テストガイドラインの301C修正M1

特開平4-62545(8)

TI試験(1)(1981年5月12日採択)に従って生分解性を求めた。

この際、例示化合物A-1の生分解度を100とした時の相対分解度を求め結果を表3に示す。

表3

キレート剤	生分解度(%)
EDTA	2
DTPA	1
HEDTA	4
例示化合物 A-1	100
〃 A-2	97

上記表3より、本発明のキレート剤は生分解性が極めて良好であるのに対して、EDTA、DTPA及びHEDTAは殆ど分解せず、地球環境保護の立場から本発明のキレート剤は極めて好ましいものであることが判る。

〔発明の効果〕

本発明の写真用処理剤組成物を用いるときは、次のような優れた効果がある。

(1) 金属イオンの作用による処理液中の有効成分の酸化や分解がなく、長期に亘って処理液の効力を持続させ、常に一定の処理結果が得られる。

(2) 金属イオンが処理液中に存在又は混入しても、沈澱やスラッジの発生がなく、フィルターの目詰まりや被処理物である写真感光材料面を汚染することがない。

(3) 生分解性が極めて良好で、地球環境保護の面で好ましい。

出願人 コニカ株式会社